

W 2213 - 01

**BIODEGRADABLE RESIN FILM****Publication number:** JP2003082212**Publication date:** 2003-03-19**Inventor:** YAMADA KAZUNOBU; UEDA KAZUE; MATSUOKA FUMIO; HAYASE SHIGERU; YANO TAKUMA; YOSHIMURA KAZUKO; OKAMOTO MASAMI**Applicant:** UNITIKA LTD**Classification:****- international:** C08J5/18; C08K3/34; C08K5/10; C08L67/04; C08L101/16; C08J5/18; C08K3/00; C08K5/00; C08L67/00; C08L101/00; (IPC1-7): C08L67/04; C08J5/18; C08K3/34; C08K5/10; C08L101/16; C08L67/04; C08L67/02; C08L71/02**- european:****Application number:** JP20010278096 20010913**Priority number(s):** JP20010278096 20010913[Report a data error here](#)**Abstract of JP2003082212**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a biodegradable resin film having excellent mechanical strengths and heat resistance. **SOLUTION:** This biodegradable resin film comprises a biodegradable polyester resin containing  $\geq 50$  pts. mass of a polylactic acid, a phyllosilicate in which a primary or a tertiary amine salt, a quaternary ammonium salt or a phosphonium salt is subjected to ionic bonding between layers and at least one kind of compound selected from the group consisting of a polyalkylene oxide, an aliphatic polyester, a polyhydric alcohol ester and a polyhydric carboxylic acid ester having  $\geq 250$  deg.C boiling point and 200-50,000 number-average molecular weight.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-82212

(P2003-82212A)

(43)公開日 平成15年3月19日 (2003.3.19)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 L 67/04	Z B P	C 0 8 L 67/04	Z B P 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	CFD	C 0 8 J 5/18	CFD 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
5/10		5/10	
C 0 8 L 101/16		C 0 8 L 101/16	

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全7頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2001-278096(P2001-278096)

(22)出願日 平成13年9月13日 (2001.9.13)

(71)出願人 000004503

ユニチカ株式会社

兵庫県尼崎市東本町1丁目50番地

(72)発明者 山田 和信

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 上田 一恵

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

(72)発明者 松岡 文夫

京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 生分解性樹脂フィルム

(57)【要約】

【課題】 機械的強度および耐熱性に優れた生分解性樹脂フィルムを提供する。

【解決手段】 ポリ乳酸を50質量部以上含有する生分解性ポリエステル樹脂と、層間に1級ないし3級アミン塩、4級アンモニウム塩、またはホスホニウム塩がイオン結合した層状珪酸塩と、沸点が250°C以上、かつ数平均分子量が200~50,000であるポリアルキレンオキシド、脂肪族ポリエステル、多価アルコールエステル、多価カルボン酸エステルからなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物とからなる生分解性樹脂フィルム。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリ乳酸を50質量部以上含有する生分解性ポリエステル樹脂100質量部と、層間に1級ないし3級アミン塩、4級アンモニウム塩、またはホスホニウム塩がイオン結合した層状珪酸塩0.1～20質量部とからなることを特徴とする生分解性樹脂フィルム。

【請求項2】 ポリ乳酸の融点が160℃以上であることを特徴とする請求項1に記載の生分解性樹脂フィルム。

【請求項3】 沸点が250℃以上、かつ数平均分子量が200～50,000であるポリアルキレンオキシド、脂肪族ポリエステル、多価アルコールエステル、多価カルボン酸エステルからなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を、生分解性ポリエステル樹脂100質量部に対して0.01～20質量部含有することを特徴とする請求項1または2記載の生分解性樹脂フィルム。

【請求項4】 層状珪酸塩が平均層厚1～100nm、層間距離2.5nm以上であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の生分解性樹脂フィルム。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリ乳酸を主体とする生分解性ポリエステル樹脂と層状珪酸塩とからなり、機械的強度、耐熱性、生分解性に優れたフィルムに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、環境保全の見地からポリ乳酸をはじめとする生分解性樹脂が注目されている。特に食品包装分野や農業資材分野ではその有用性が高まっている。生分解性樹脂のうちでポリ乳酸は最も耐熱性が高い樹脂の1つであり、大量生産可能なためコストも安く、有用性が高い。しかし、溶融粘度が低く成形加工性に劣り、また得られたフィルムは脆いという欠点を有していた。脆さを克服する方法として柔軟成分を添加する方法が従来検討されてきたが、その場合はポリ乳酸の特徴である耐熱性が損なわれるという問題があった。

【0003】 耐熱性と耐衝撃性を両立させる方法として、従来ポリ乳酸フィルムに熱処理や延伸処理等を行ない、結晶化を促進させる試みもなされてきたが、結晶化速度が遅い場合は成形加工条件にかなりの制約を伴うとともに、耐衝撃性が不十分であった。結晶化速度を向上させるためにタルクやシリカ等の結晶核剤の添加も行われてきたが、機械的特性を満足させるためには添加量を多くする必要があり、比重が高くなったりフィルムのヘイズが顕著に高くなるために用途に制限があった。その他、ポリ乳酸フィルムは生分解速度が他の生分解性樹脂フィルムより遅いという問題、また酸素等のガスバリア性が低いという問題等を抱えていたが、十分な解決はなされていなかった。

【0004】 一方、特開2000-17157号公報に

は、脂肪族ポリエステルと有機化された層状珪酸塩からなる組成物およびこれらより得られるフィルムに関する技術が開示され、層状珪酸塩と複合化することにより機械的強度およびヒートシール性が向上することが示されている。しかし耐熱性は優れるが成形加工性に劣るポリ乳酸樹脂については実際には全く検討されていない。また、特開2001-89646号公報には、生分解性樹脂と有機化された層状珪酸塩からなる組成物が開示され、剛性および生分解速度が向上することが示されている。しかしフィルム等の成形については何ら検討がなされていないのみならず、実際には160℃でも成形可能な低融点タイプのポリ乳酸を使用しているのみであり、得られる樹脂組成物の耐熱性は低いものであった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記の問題点を解決しようとするものであり、機械的強度や耐熱性に優れた生分解性樹脂フィルムを提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、ポリ乳酸を主体とした生分解性ポリエステル樹脂と層状珪酸塩とからなる組成物を成形加工して得られた生分解性樹脂フィルムは、機械的強度、耐熱性、生分解性に優れることを見いだし、本発明に到達した。

【0007】 すなわち本発明の要旨は、次のとおりである。ポリ乳酸を50質量部以上含有する生分解性ポリエステル樹脂100質量部と、層間に1級ないし3級アミン塩、4級アンモニウム塩、またはホスホニウム塩がイオン結合した層状珪酸塩0.1～20質量部とからなることを特徴とする生分解性樹脂フィルム。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 以下、本発明を詳細に説明する。本発明の生分解性樹脂フィルムを構成する生分解性ポリエステル樹脂としては、ポリ乳酸を50質量部以上含有している必要があり、このポリ乳酸の含有量は、好ましくは60質量部以上、さらに好ましくは80質量部以上である。ポリ乳酸含有量が50質量部未満では、得られる生分解性フィルムの機械的特性や耐熱性が劣る。

【0009】 上記ポリ乳酸としては、ポリ(L-乳酸)、ポリ(D-乳酸)、およびこれらの混合物または共重合体を用いることができる。このポリ乳酸の融点は160℃以上であることが好ましく、融点が160℃未満では得られるフィルムの機械的特性や耐熱性も劣る。

【0010】 本発明において、生分解性ポリエステル樹脂の190℃、荷重21.2Nにおけるメルトフローレートは0.1～50g/10分であることが好ましく、より好ましくは0.2～20g/10分、さらに好ましくは0.5～10g/10分である。メルトフローレートが50g/10分を超える場合は、溶融粘度が低すぎてフィルムの機械的特性や耐熱性が劣る。メルトフロー

レートが0.1g/10分未満の場合は成形加工時の負荷が高くなりすぎ操業性が低下する場合がある。

【0011】ここで用いられる生分解性ポリエステル樹脂は通常公知の溶融重合法で、あるいはさらに固相重合法を併用して製造される。また生分解性ポリエステル樹脂のメルトフローレートを所定の範囲に調節する方法として、メルトフローレートが大きすぎる場合は、少量の鎖長延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、ビスオキサンリン化合物、エポキシ化合物、酸無水物等を用いて樹脂の分子量を増大させる方法が挙げられる。逆に、メルトフローレートが小さすぎる場合はメルトフローレートの大きな生分解性ポリエステル樹脂や低分子量化合物と混合する方法が挙げられる。

【0012】本発明に用いる生分解性ポリエステル樹脂には、ポリ乳酸の機械的特性や耐熱性を大幅に損ねることのない範囲で、必要に応じてその他の生分解性樹脂成分を共重合しないしは混合することもできる。その他の生分解性樹脂としては、ポリ(エチレンサクシネート)、ポリ(ブチレンサクシネート)、ポリ(ブチレンサクシネート-*c*o-ブチレンアジペート)等に代表されるジオールとジカルボン酸からなる脂肪族ポリエステル、ポリ(グリコール酸)、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)、ポリ(3-ヒドロキシ吉草酸)、ポリ(3-ヒドロキシカプロン酸)等のポリヒドロキシカルボン酸、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)やポリ( $\delta$ -バレロラクトン)に代表されるポリ( $\omega$ -ヒドロキシアルカノエート)、さらに芳香族成分を含んでいても生分解性を示すポリ(ブチレンサクシネート-*c*o-ブチレンテレフタレート)やポリ(ブチレンアジペート-*c*o-ブチレンテレフタレート)の他、ポリエステルアミド、ポリエステルカーボネート、澱粉等の多糖類等が挙げられる。

【0013】本発明で用いられる層状珪酸塩としては、膨潤性層状粘土鉱物であり、具体的には、スメクタイト、バーミキュライト、および膨潤性フッ素雲母等が挙げられる。スメクタイトの例としては、モンモリロナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイトが挙げられる。膨潤性フッ素雲母の例としては、Na型フッ素四ケイ素雲母、Na型テニオライト、Li型テニオライト等が挙げられ、また上記の他に、カネマイト、マカタイト、マガディアイト、ケニアイト等のアルミニウムやマグネシウムを含まない層状珪酸塩を使用することもできる。天然品以外に合成品でもよく、合成方法としては、溶融法、インターラーション法、水熱法等が挙げられるが、いずれの方法であってもよい。

【0014】層状珪酸塩の配合量は生分解性ポリエステル樹脂100質量部に対して0.1~20質量部、好ましくは0.2~10質量部である。0.1質量部未満では本発明の目的とする、機械的強度、耐熱性、レオロジー特性等の改良効果が得られず、20質量部を超える場合には樹脂中への微分散が困難となり、韌性が大きく低

下するので好ましくない。

【0015】本発明において層状珪酸塩、特にスメクタイトは、予め有機カチオン処理しておくことが好ましい。有機カチオンとしては、1級ないし3級アミンおよびそれらの塩、4級アンモニウム塩、ホスホニウム塩等が挙げられる。1級アミンとしては、オクチルアミン、ドデシルアミン、オクタデシルアミン等が挙げられる。2級アミンとしては、ジオクチルアミン、メチルオクタデシルアミン、ジオクタデシルアミン等が挙げられる。3級アミンとしては、トリオクチルアミン、ジメチルドデシルアミン、ジドデシルモノメチルアミン等が挙げられる。4級アンモニウムイオンとしては、テトラエチルアンモニウム、オクタデシルトリメチルアンモニウム、ジメチルジオクタデシルアンモニウム、ジヒドロキシエチルメチルオクタデシルアンモニウム、メチルドデシルビス(ポリエチレングリコール)アンモニウム、メチルジエチル(ポリプロピレングリコール)アンモニウム等が挙げられる。さらに、ホスホニウムイオンとしては、テトラエチルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、ヘキサデシルトリブチルホスホニウム、テトラキス(ヒドキシメチル)ホスホニウム、2-ヒドロキシエチルトリフェニルホスホニウム等が挙げられる。これらの化合物は単独で使用してもよいが2種以上を組み合わせて使用してもよい。

【0016】また、層状珪酸塩を上記有機カチオンで処理する方法としては、まず層状珪酸塩を水またはアルコール中に分散させ、ここへ上記有機カチオンを塩の形で添加して攪拌混合することにより、層状珪酸塩の無機イオンを有機オニウムイオンとイオン交換させた後、沪別・洗浄・乾燥する方法が挙げられる。

【0017】本発明では生分解性ポリエステル樹脂と層状珪酸塩の分散性をさらに向上させるために、生分解性ポリエステル樹脂および層状珪酸塩の双方と親和性があり、沸点が250°C以上、かつ数平均分子量が200~50,000であるポリアルキレンオキシド、脂肪族ポリエステル、多価アルコールエステル、多価カルボン酸エステルからなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を相溶化剤として添加することができる。ポリアルキレンオキシドの例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、およびこれらの共重合体が挙げられ、末端水酸基の1つまたは2つはアルコキシ封鎖されていてもよく、モノカルボン酸またはジカルボン酸によりエステル化されてもよい。脂肪族ポリエステルの例としては、ポリ乳酸、ポリグリコール酸、ポリ(3-ヒドロキシ酪酸)、ポリ(3-ヒドロキシ吉草酸)、ポリ(3-ヒドロキシカプロン酸)等のポリヒドロキシカルボン酸、ポリ( $\epsilon$ -カプロラクトン)やポリ( $\delta$ -バレロラクトン)に代表されるポリ( $\omega$ -ヒドロキシアルカノエート)、ポリ(エチレンサクシネート)、ポリ(ブチレンサクシネート)

ト)、ポリ(ブチレンサクシネット- $\text{CO}-$ ブチレンアジペート)等に代表されるジオールとジカルボン酸からなる脂肪族ポリエステル等が挙げられる。これらの脂肪族ポリエステルは、末端カルボキシル基がアルコールによりエステル化されていてもよく、ジオールにより水酸基置換されていてもよい。多価アルコールエステルの例としては、グリセリンと脂肪酸のエステルであるモノグリセリド、ジグリセリド、トリグリセリド等のグリセリンエステル、ペンタエリスリトールエステル等が挙げられる。多価カルボン酸エステルの例としては、クエン酸トリプチルやクエン酸トリプチルアセテート等のクエン酸エステル等が挙げられる。これらの化合物の沸点は250°C以上であることが必要であり、沸点が250°C未満では成形時のガス発生や得られる成形物からのブリードアウト等が顕著なため実用的でない。また数平均分子量としては200~50,000であることが必要であり、より好ましくは500~20,000である。分子量が200未満であると成形時のガス発生や得られる成形物からのブリードアウト等が顕著であるとともに、フィルムの機械的強度や耐熱性を損ねるため実用的でなく、また分子量が50,000より高いと層状珪酸塩の層間への挿入が十分でなくなる。

【0018】上記化合物の添加量は生分解性ポリエステル樹脂100質量部に対して0.01~20質量部、好ましくは0.02~10質量部である。添加量が0.01質量部未満では添加効果が少なく、20質量部を超えると生分解性樹脂フィルムの耐熱性や機械的強度が著しく低下する。添加方法としては、予め層状珪酸塩に直接上記化合物を含浸処理する方法、水または有機溶剤存在下で上記化合物を混合した後に沪過等により水または有機溶剤を除去する方法、生分解性ポリエステル樹脂と層状珪酸塩の溶融混練時に添加する方法、生分解性ポリエステル樹脂の合成時に層状珪酸塩と共に添加する方法等が挙げられるが、予め層状珪酸塩に混合処理しておく方が好ましく用いられる。

【0019】本発明の生分解性樹脂フィルムにおける層状珪酸塩の分散状態としては、層状珪酸塩の層が1枚1枚剥離した完全層間剥離型、あるいは層間に樹脂分子が挿入した層間挿入型、あるいはこれらの混合型が好ましい。定量的には、透過型電子顕微鏡で観察される層状珪酸塩の単層あるいは積層の平均厚みが1~100nmであることが好ましく、より好ましくは1~50nm、さらに好ましくは1~20nmである。さらにX線回折で観察される層状珪酸塩の層間距離が2.5nm以上であることが好ましく、より好ましくは3nm以上であり、さらに好ましくは4nm以上である。生分解性樹脂フィルム中の層状珪酸塩の積層の厚みが100nmを超える場合、あるいは層間距離が2.5nm未満である場合は、得られるフィルムのヘイズが高くなりすぎるばかりでなく逆に機械的強度も低下しやすい。本発明において

樹脂と層状珪酸塩の分散性を向上する方法としては、混練法においては、混練条件の向上、樹脂と層状珪酸塩の双方と親和性のある相溶化剤的な第3成分の添加、樹脂自身への極性基の導入等が挙げられる。また一般的に重合法ではより分散性を高めることができる。

【0020】本発明の生分解性樹脂フィルムにはその特性を大きく損なわない限りにおいて、顔料、熱安定剤、酸化防止剤、耐候剤、難燃剤、可塑剤、滑剤、離型剤、帶電防止剤、充填材等を添加することも可能である。熱安定剤や酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール類、 fosfate 等のリン化合物、ヒンダードアミン、イオウ化合物、銅化合物、アルカリ金属のハロゲン化物あるいはこれらの混合物を使用することができる。無機充填材としては、タルク、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、ワラストナイト、シリカ、アルミナ、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アルミニ酸ナトリウム、アルミニ酸カルシウム、アルミノ珪酸ナトリウム、珪酸マグネシウム、ガラスバルーン、カーボンブラック、酸化亜鉛、三酸化アンチモン、ゼオライト、ハイドロタルサイト、金属纖維、金属ウイスカー、セラミックウイスカー、チタン酸カリウム、窒化ホウ素、グラファイト、ガラス纖維、炭素纖維等が挙げられる。有機充填材としては、澱粉、セルロース微粒子、木粉、おから、モミ殻、フスマ等の天然に存在するポリマーやこれらの変性品が挙げられる。可塑剤としては、ポリ乳酸を主成分とする生分解性樹脂に相溶し、不揮発性かつ無毒性のものが好ましく、ジオクチルフタレート等のフタル酸エステル類、ジオクチルアジペート等のアジピン酸エステル類、トリプチルシトレー、アセチルトリプチルシトレー等のクエン酸エステル類、トリクレジルfosfate 等のリン酸エステル類、エポキシ化大豆油やエポキシ化アマニ油等のエポキシ類、グリセリンエステル類、脂肪族ポリエステルのオリゴマー等が挙げられる。

【0021】なお、本発明の生分解性樹脂フィルムに上記の熱安定剤、酸化防止剤、可塑剤、充填材等を混合する方法は特に限定されるものではなく、生分解性ポリエステル樹脂の製造時、あるいは生分解性ポリエステル樹脂と層状珪酸塩を溶融混練する際に添加することができる。

【0022】本発明において、生分解性樹脂フィルムは、生分解性ポリエステル樹脂と層状珪酸塩とからなる樹脂組成物を成形することによって製造することができる。樹脂組成物の製造法としては、一般的な押出機、例えば、一軸押出機、二軸押出機、ロール混練機、プラベンダー等を用いて生分解性ポリエステル樹脂と層状珪酸塩とを溶融混練する方法があるが、層状珪酸塩の分散をよくする意味で二軸押出機を使用することが好ましい。また樹脂組成物を製造する第2の方法としては、生分解性ポリエステル樹脂を形成するモノマーに対して、層状珪酸塩を所定量存在させた状態でモノマーを重合するこ

とによって樹脂組成物を得る方法がある。

【0023】本発明の生分解性樹脂フィルムを、上記樹脂組成物から製造する方法としては、通常のTダイや丸ダイを用いた押出成形法およびインフレーション法が好適である。インフレーション法により製造する場合は、溶融したポリマーを丸ダイから円筒状に引き上げ、空冷しながら膨らませて製膜する方法、あるいは丸ダイより溶融ポリマーを円筒状に冷却水とともに下方へ押出した後一旦折り畳み、それを上方へ引き上げ、加熱しながら膨らませて製膜する方法がある。成形温度は樹脂組成物の融点( $T_m$ )または流動開始温度以上であることが必要であり、好ましくは180~230°C、さらに好ましくは190~220°Cの範囲である。成形温度が低すぎると成形が不安定になったり、過負荷に陥りやすく、逆に成形温度が高すぎるとポリ乳酸が分解し、得られるフィルムの強度が低下したり、着色する等の問題が発生するため、好ましくない。

【0024】本発明の生分解性樹脂フィルムは、未延伸フィルムとしてフィルム状あるいはスリットした形状で使用することもできるし、また未延伸フィルムを真空成形等により各種の形状に加工することもできる。また、未延伸フィルムをロール延伸法やテンター法、チューブラ法等を用いて、1軸延伸、同時2軸延伸、および逐次2軸延伸により各種の用途に用いることができる。延伸温度は( $T_g + 10^\circ\text{C}$ )以上、( $T_g + 30^\circ\text{C}$ )以下であることが好ましい。延伸温度が低すぎると延伸時に破断しやすく、延伸温度が高すぎると厚み精度が低下しやすい。さらに、得られた生分解性樹脂フィルムの耐熱性を高める目的で、( $T_g + 10^\circ\text{C}$ )以上、( $T_m - 20^\circ\text{C}$ )以下で熱処理することもできる。

#### 【0025】

【作用】本発明において層状珪酸塩と複合化したフィルムの機械的強度やガスバリア性が向上する理由は明確でないが、生分解性ポリエステル樹脂が層間に挿入あるいは層間剥離して高度にマトリクス樹脂中に分散した層状珪酸塩が、樹脂および層状珪酸塩間の相互作用を保持したまま製膜時に一部が面内配向し、擬似的ネットワークが形成されたためと考えられる。

#### 【0026】

【実施例】以下本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明は実施例のみに限定されるものではない。実施例および比較例の評価に用いた測定法は次のとおりである。

(1) メルトフローレート(MFR)：JIS規格K-7210(試験条件4)に従い、190°C、荷重21.2Nで測定した。

(2) 平均層厚：透過型電子顕微鏡を用い、層状珪酸塩が20以上観察される視野内で、各層状珪酸塩の厚みを目視で測定して平均値を算出した。

(3) 層間距離：広角X線回折法により、底面間距離 $d$

を測定した。

(4) ヘイズ：JIS規格K-7105に従い測定した。

(5) ヤング率：JIS規格K-7127に従い測定した。

(6) 引裂強度：JIS規格K-7128に従い、トラウザー法で測定した。

(7) 衝撃強度：JIS規格P-8134に準拠し、1インチ半球を用いて測定した。

(8) 酸素透過度：JIS規格K-7126に従い、23°Cで測定した。

(9) 生分解性：ISO14855に準拠して、58±2°Cのコンポスト装置にフィルムを埋設し、コンポスト処理前後の重量平均分子量( $M_w$ )をゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)で追跡した。7日後の $M_w$ が処理前の $M_w$ の1/5以下の場合を○、1/5~1/2の場合を△、1/2未満の場合を×で評価した。

(10) 融点：示差走査熱量計を用い、昇温温度10°C/分の条件で測定した。

#### 【0027】実施例1

ポリ乳酸(PLA)(カーギルダウ社製NatureWorks 4030D; MFR=3.0,  $T_m=169^\circ\text{C}$ )100質量部、層間がオクタデシルアンモニウム塩で置換されたモンモリロナイト(C18N-MMT)(Nanocor社製ODA-CWC)4質量部、およびポリエチレングリコール(PEG2000)1質量部を混合し、スクリュー径4.5mmの2軸押出機を用いて200°Cで溶融混練し、Tダイより押し出した後、キャストロールで冷却し、85°Cで同時2軸延伸を行い、125°Cで熱処理して厚み27μmのフィルムを得た。得られたフィルムの各種物性を表1に示す。

#### 【0028】実施例2

ポリ乳酸(PLA)(カーギルダウ社製NatureWorks 4030D; MFR=3.0,  $T_m=169^\circ\text{C}$ )95質量部、ポリ(ブチレンアジペート-コ-オーブチレンテレフタレート)(PBAT)(BASF社製Ecoflex, MFR=6.5)5質量部(生分解性ポリエステル樹脂全体でMFR=3.2)と、層間がジオクタデシルジメチルアンモニウム塩で置換されたモンモリロナイト(2C18N-MMT)(豊順洋行製エスペンN-400)4質量部、およびポリカプロラクトンジオール(PCL2000)(ダイセル化学工業製プラクセルL220AL)1質量部を混合し、スクリュー径4.5mmの2軸押出機を用いて200°Cで溶融混練し、Tダイより押し出した後、同時2軸延伸を行い、厚み30μmのフィルムを得た。得られたフィルムの各種物性を表1に示す。

#### 【0029】実施例3

ポリ乳酸(PLA)(カーギルダウ社製NatureWorks 4030D; MFR=3.0,  $T_m=169^\circ\text{C}$ )100質量部、層間がオクタデシルアンモニウム塩で置換されたモンモリロナイト(C18N-MMT)(Nanocor社製ODA-CWC)4質量部、およびポリエチレングリコール(PEG2000)1質量部を混合し、スクリュー径4.5mmの2軸押出機を用いて200°Cで溶融混練し、Tダイより押し出した後、同時2軸延伸を行い、厚み27μmのフィルムを得た。得られたフィルムの各種物性を表1に示す。

℃) 95質量部、ポリブチレンサクシネート (PBS) (昭和高分子製ビオノーレ1903、MFR=4.5) 5質量部 (生分解性ポリエステル樹脂全体でMFR=3.1)、層間がジメチルジオクタデシルアンモニウム塩で置換された膨潤性フッ素雲母 (2C18N-MICA) 4質量部、およびアセチルトリブチルシトレート (ATBC) 5質量部を混合し、スクリュー径45mmの2軸押出機を用いて200℃で溶融混練し、ストランド状に押し出してペレット化した。次いで、このペレットを真空乾燥後、スクリュー径50mmの1軸押出機を用い、温度190℃でサーチュラーダイ (100mmφ、リップ間隙1mm) より溶融押出した後、吹き上げ式のインフレーション法により、フィルム厚み23μm、織り幅300mmのインフレーションフィルムを得た。得られたフィルムの各種物性を表1に示す。

#### 【0030】比較例1

ポリ乳酸 (PLA) (カーギルダウ社製NatureWorks 4030D; MFR=3.0、Tm=169℃) 100質量部と、層間がオクタデシルアンモニウム塩で置換されたモンモリロナイト (C18N-MMT) (Nanocor社製ODA-CWC) 0.05質量部を混合し、実施例1と同様にして厚み25μmのフィルムを得た。得られたフィルムの各種物性を表1に示す。

#### 【0031】比較例2

ポリ乳酸 (PLA) (カーギルダウ社製NatureWorks

4030D; MFR=3.0、Tm=169℃) 100質量部と、層間がオクタデシルアンモニウム塩で置換されたモンモリロナイト (C18N-MMT) (Nanocor社製ODA-CWC) 25質量部を混合し、実施例1と同様にしてフィルムを得ようとしたが、延伸工程においてフィルムが破断し、製膜することができなかった。

#### 【0032】比較例3

ポリ乳酸 (PLA) (カーギルダウ社製NatureWorks 4030D; MFR=3.0、Tm=169℃) 100質量部と、タルク (林化成製HWST) 5質量部を混合し、実施例1と同様にして厚み29μmのフィルムを得た。得られたフィルムの各種物性を表1に示す。

#### 【0033】比較例4

ポリブチレンサクシネート (PBS) (昭和高分子製ビオノーレ1903; MFR=4.5、Tm=115℃) 100質量部と、層間がオクタデシルアンモニウム塩で置換されたモンモリロナイト (C18N-MMT) (Nanocor社製ODA-CWC) 4質量部を混合し、実施例3と同様にして厚み30μmのフィルムを得た。得られたフィルムの各種物性を表1に示す。

#### 【0034】

#### 【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
組成	生分解性ポリエステル樹脂 (質量部)	PLA (100)	PLA/PBAT (95/5)	PLA/PBS (95/5)	PLA (100)	PLA (100)	PLA (100)	PBS (100)
	層状珪酸塩 (質量部)	C18N -MMT (4)	2C18N -MMT (4)	2C18N -MICA (4)	C18N -MMT (0.05)	C18N -MMT (25)	タルク (5)	C18N -MMT (4)
	相溶化剤・可塑剤 (質量部)	PEG2000 (1)	PCL2000 (1)	ATBC (5)	—	—	—	—
物性	層状 珪酸塩 層間距離 (nm)	32	27	23	28	120	—	45
	層状 珪酸塩 層間距離 (nm)	3.8	4.2	4.0	3.1	2.9	—	3.2
	延伸倍率 (MD×TD)	2.5×2.5	2.5×2.5	1.9×2.5	2.5×2.5	—	2.6×2.5	1.9×2.5
	フィルム厚み (μm)	27	30	23	26	—	29	30
	ヘイズ (%)	7	19	17	3	—	75	88
	引裂強度 (N/mm)	MD 2.0	2.8	2.5	1.3	—	1.1	3.4
		TD 2.4	3.1	3.8	1.6	—	1.4	5.8
	ヤング率 (GPa)	MD 3.5	3.2	2.1	2.8	—	3.1	1.2
		TD 4.1	3.7	2.6	2.9	—	3.4	1.4
	衝撃強度 (J/mm)	57	51	33	40	—	32	18
透光率 (mL/m <sup>2</sup> ·d·atm)		230	370	310	750	—	720	460
融点 (℃)		157	165	162	169	—	169	115
生分解性		○	○	○	△	—	△	○

【0035】表1に示したように、実施例1～3では、機械的強度、耐熱性、ガスバリア性、生分解性に優れたフィルムが得られた。一方、比較例1では層状珪酸塩の含有量が少ないため、また比較例3では層状珪酸塩の代わりにタルクを使用したため、得られたフィルムは機械的強度 (引裂強度)、ガスバリア性、生分解性に劣るものであった。比較例2では、層状珪酸塩の含有量が多いため、延伸工程においてフィルムが破断し、フィルムを得ることができなかった。また、比較例4では、生分解性ポリエステル樹脂にポリ乳酸を含有していないため、

得られたフィルムは機械的強度 (衝撃強度) や耐熱性に劣るものであった。

#### 【0036】

【発明の効果】本発明によれば、優れた機械特性、耐熱性、生分解性を有する生分解性樹脂フィルムが提供される。このフィルムは、例えば食品包装用フィルムや農業用フィルム等に適用することができ、廃棄する際にはコンポスト化可能であるので、ゴミの減量化、肥料としての再利用が可能となる。

フロントページの続き

(51) Int.C1.7	識別記号	F I	(参考)
//(C08L 67/04		C08L 67/04	
71:02		71:02	
67:02)		67:02	
(72) 発明者 早瀬 茂	京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内	(72) 発明者 岡本 正巳	
(72) 発明者 矢野 拓磨	京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内	滋賀県大津市堅田1丁目12番52号	
(72) 発明者 吉村 和子	京都府宇治市宇治小桜23番地 ユニチカ株式会社中央研究所内	F ターム(参考) 4F071 AA43 AA51 AB26 AC10 AF14 AF45 AF52 AH01 AH04 BA01 BB06 BB09 BC01 BC04 4J002 CF032 CF181 CF192 CH012 DJ006 EN137 GA01 GG01 GG02	